

# BREVET D'INVENTION

P.V. n° 145.408

N° 1.582.841

Classification internationale :

C 08 f // C 09 j

Nouvelles compositions adhésives à base de polymères d'oléfines.

Société dite : EASTMAN KODAK COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 26 mars 1968, à 15<sup>h</sup> 2<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 1<sup>er</sup> septembre 1969.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 41 du 10 octobre 1969.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 29 mars 1967, sous le n° 626.693, aux noms de MM. Sherrill Hege KING et Richard Seon Mc CONNELL.)

La présente invention concerne les adhésifs et, plus précisément, de nouveaux interpolymères d'oléfines utilisables pour coller divers objets.

Récemment, on a fabriqué des feuilles et des pellicules plus ou moins épaisses qu'on transforme ensuite en enveloppes, boîtes, sachets et autres emballages. Pour terminer ce genre d'objets, il est nécessaire de faire un collage, soit en bout, soit avec recouvrement.

Il existe trois moyens usuels de faire un collage : le collage thermique, l'utilisation d'un adhésif et la technique du chauffage jusqu'à fusion. Chacune de ces techniques a son propre domaine d'utilisation. Par exemple, les pellicules en polyoléfine, par exemple en polyéthylène ou en polypropylène, sont généralement collées thermiquement, car on ne dispose pas d'adhésif satisfaisant pour coller ces matières. Les colles d'origine naturelle, à base d'amidon ou de gélatine (colles animales), qui sont généralement satisfaisantes en papeterie et pour le collage des cartons, ne collent pas les polyoléfines, ainsi que de nombreux autres polymères synthétiques; d'autre part, ces colles sont sensibles aux moisissures. Le collage thermique a souvent le défaut de rendre la matière plastique fragile sur la collure, en produisant à cet endroit un rétrécissement, ce qui produit une zone faible, susceptible de se rompre sous un effort. D'autre part, la pellicule présente parfois des brûlures locales, quand l'outil de collage thermique est trop chaud ou est appliqué trop longtemps.

Certains polyoléfines, telles que le polypropylène étiré dans deux directions rectangulaires ou le polyéthylène calandré, du type de grande densité, ne permettent pas le collage thermique. Il est donc nécessaire d'enduire la surface de pellicules faites en ces matières avec une substance pouvant fondre et être scellée à chaud à une température n'abîmant pas la pellicule. Par exemple, l'application d'une couche d'un polyéthylène du type de petite densité

sur une pellicule laminée en polyéthylène de grande densité, permet de faire le collage thermique en dessous du point de ramollissement du polyéthylène de grande densité.

Ceci montre que l'invention de substances adhérent énergiquement sur des matières, qu'on ne sait coller que par collage thermique ou encore au moyen d'adhésifs ne donnant pas satisfaction, est un perfectionnement notable dans l'industrie des emballages en matières plastiques et les industries analogues.

On a trouvé, suivant l'invention, qu'un grand nombre de produits naturels ou synthétiques peuvent être collés de manière satisfaisante en utilisant comme adhésifs des interpolymères d' $\alpha$ -oléfines supérieures, ayant une consistance poisseuse. On a trouvé qu'on peut ainsi coller de manière convenable des matières très diverses, telles que les polyoléfines, les polyamides, les polyesters, les polyéthers, les polyuréthanes, les résines vinyliques, les dérivés cellulotiques, les métaux, le verre et les matières céramiques, notamment les poteries.

On a trouvé, suivant l'invention, que certains interpolymères d' $\alpha$ -oléfines supérieures et d' $\alpha$ -oléfines inférieures, contenant au moins une  $\alpha$ -oléfine supérieure et une  $\alpha$ -oléfine inférieure, sont des adhésifs utilisables dans des cas où le collage thermique était nécessaire jusqu'à présent; ces nouveaux interpolymères remplacent avantageusement les adhésifs connus, qui ne donnent pas satisfaction.

Les adhésifs suivant l'invention sont caractérisés en ce qu'ils sont essentiellement formés d'un copolymère d'au moins une  $\alpha$ -oléfine aliphatique supérieure, contenant au moins six atomes de carbone dans sa molécule, et d'au moins une  $\alpha$ -oléfine inférieure, contenant de deux à six atomes de carbone.

Les nouveaux adhésifs peuvent être appliqués à chaud, à l'état fondu ou sous forme de solution dans un solvant; ils permettent de coller efficacement un grand nombre de matières polymères natu-

relles ou synthétiques, les matières siliceuses et les métaux; ils permettent notamment de coller des feuilles et des pellicules synthétiques qu'on ne savait assembler que par collage thermique.

Les interpolymères suivant l'invention, utilisables comme adhésifs, sont les interpolymères oléfiniques formés à partir d'au moins deux  $\alpha$ -oléfinés polymérisables définies comme il suit : l'une d'elles est une  $\alpha$ -oléfine supérieure et l'autre est une  $\alpha$ -oléfine inférieure. On utilise avantageusement une  $\alpha$ -oléfine supérieure susceptible de former par homopolymérisation un polymère amorphe à la température ordinaire et une  $\alpha$ -oléfine inférieure susceptible de former un homopolymère cristallin. Comme exemples de telles  $\alpha$ -oléfinés supérieures on peut citer notamment des hydrocarbures aliphatiques contenant au moins six atomes de carbone, tels que le 1-hexène, le 1-heptène, le 1-octène, le 1-nonène, le 1-décène, le 1-undécène, le 1-dodécène, etc. Le comonomère oléfinique qu'on interpolymérise avec cette  $\alpha$ -oléfine supérieure est un hydrocarbure à chaîne droite ou ramifiée, ayant de deux à six atomes de carbone, notamment l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-pentène, le 4-méthyl-1-pentène, etc. L'invention s'étend à des terpolymères, tels que les adhésifs qu'on prépare en copolymérisant une ou plusieurs  $\alpha$ -oléfinés supérieures, du type indiqué ci-dessus, avec une ou plusieurs  $\alpha$ -oléfinés inférieures, telles que défini ci-dessus.

Les adhésifs interpolymères d'oléfinés suivant l'invention peuvent contenir de 5/100 à 95/100, environ, en masse, de chaque type de comonomère.

On peut préparer ces interpolymères par polymérisation des  $\alpha$ -oléfinés en utilisant comme milieu de réaction les monomères eux-mêmes ou un diluant inerte, tel qu'un hydrocarbure aliphatique ou aromatique par exemple le butane, l'hexane, l'heptane, l'essence minérale, le benzène, le toluène, etc.

On peut faire cette réaction de polymérisation par charges discontinues ou dans un appareil à marche continue. On opère en présence d'un catalyseur stéréospécifique formé de : 1° un halogénure d'aluminium-alcoyle de formule  $R_nAl_nX_n$ , où les lettres  $n$  désignent des nombres entiers au plus égaux à trois, où  $R$  représente un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique et où  $X$  désigne un atome d'halogène, tel que le bichlorure, le sesquibromure ou le sesquichlorure d'éthyle-aluminium, ce dernier ayant la formule  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ ; 2° un halogénure de métal de transition de formule  $MeX_3$ , où  $Me$  représente un atome de métal de transition, tel que le titane, le vanadium, etc., et  $X$  représente un atome d'halogène, par exemple de chlore, de brome ou d'iode; et 3° un composé organique servant de ligand, tel que l'hexaméthyltri-*amide* phosphorique, la tributylamine, la triéthylamine, le diméthyl-formamide, la triphénylphosphine, etc.

La température de polymérisation peut varier

de 25 °C environ à 125 °C environ, et on peut même s'écarter un peu de ces limites sans nuire au résultat de l'opération.

Les interpolymères utilisables comme adhésifs suivant l'invention peuvent avoir des masses moléculaires très diverses. Si ces adhésifs doivent être appliqués à chaud, à l'état fondu, il est préférable que l'interpolymère ait une petite viscosité. On prépare directement un tel interpolymère ayant une petite viscosité en utilisant un agent limitant la masse moléculaire, et on peut aussi l'obtenir par dégradation thermique d'un interpolymère ayant une plus grande masse moléculaire. On peut utiliser indifféremment les interpolymères de petite masse moléculaire et de grande masse moléculaire quand on les applique sous forme de solution dans des solvants tels que les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques ou que les dérivés halogénés d'hydrocarbures, habituellement utilisés comme solvants.

Bien que les interpolymères suivant l'invention conviennent particulièrement bien pour coller des pellicules et des feuilles de diverses épaisseurs, ils peuvent aussi servir pour coller d'autres objets, qui ne sont pas nécessairement faits en la même matière ou en des matières analogues. Ils peuvent servir à coller, entre autres matières, des polymères d'oléfinés, tels que les polyéthylènes, les polypropylènes, les poly-1-butènes, les divers polyallomères, les copolymères de propylène et de 1-butène contenant de 1/100 à 99/100 de 1-butène, les polyamides, tels que le polycaprolactame ou le poly(hexaméthylène-adipamide), les polyesters, tels que le poly(téréphthalate d'éthylèneglycol) ou le poly(téréphthalate de 1,4 - cyclohexanediméthanol), les polyéthers, tels que les polyacétals, les polyuréthanes, tels que les polyuréthanes expansés et les polyuréthanes élastomères réticulés, les polymères vinyliques, tels que le chlorure de polyvinyle rigide et le chlorure de polyvinylidène, des polymères cellulosiques, tels que l'acétate de cellulose plastifié, le propionate de cellulose et l'acéto-butyrat de cellulose, le verre, les diverses poteries, les métaux, par exemple les feuilles d'aluminium ou d'acier, etc.

Les interpolymères adhésifs suivant l'invention peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec d'autres produits, tels que les cires de polyéthylène, les cires de polypropylène, le polypropylène amorphe, la paraffine, diverses résines polyterpéniques, telles que les produits du commerce « Nirez 1100 », « Nirez 1135 », « Piccolyte S10 », « Piccolyte 40 », « Piccolyte 100 » ou « Piccolyte 135 », ou encore des résines hydrocarbonées, telles que les produits du commerce « Piccopale 85 », « Piccopale 100 » ou « Stabeylite », etc.

Les exemples suivants illustrent l'invention. A ces exemples les points de fusion, indiqués en degrés Celsius, sont mesurés par analyse thermique différentielle.

*Exemple 1.* — En opérant dans une enceinte emplie d'azote sec, on introduit dans une bouteille de Parr, de 500 ml, contenant déjà 20 ml de benzène sec, 2,0 g de catalyseur formé de bichlorure d'éthyl-aluminium, d'hexaméthyltriamide phosphorique et de trichlorure de titane en proportion molaire 1 : 0,6 : 1. On ajoute à ce mélange 100 ml de benzène sec. On place la bouteille sur un agitateur à secousses, et on introduit de l'éthylène sous une pression de 70 kPa. On chauffe à 70 °C, tout en agitant, et on fait arriver de l'éthylène de manière

à ce que la pression totale soit de 280 kPa. On maintient cette température et cette pression pendant 30 mn. On lave le polymère brut à l'alcool isobutylique chaud pour éliminer les résidus du catalyseur. On obtient, après séchage, 29,5 g d'un polymère blanc poisseux, ayant une masse moléculaire tellement grande qu'il se forme un gel quand on essaie de mesurer sa viscosité inhérente dans la tétraline. Le tableau I ci-après résume trois essais faits dans ces conditions.

TABLEAU I

Essai n°	Pression d'éthylène	Durée de la réaction	Température	Polymère formé	Viscosité inhérente
	kPa	mn	°C	g	
1.....	280	30	70	29,5	Gel
2.....	135	30	70	33,5	Gel
3.....	315	75	60-70	19,2	Gel

L'analyse thermique différentielle montre les pics caractéristiques du point de fusion du polyéthylène entre 122 °C et 127 °C. Les spectres infrarouge présentent les bandes d'absorption du poly-1-hexane et celles du polyéthylène. La proportion d'éthylène dans ces polymères est comprise entre 20/100 environ et 80/100 environ.

*Exemple 2.* — On introduit une bouteille de Parr de 500 ml, contenant 20 ml de benzène sec dans une enceinte emplie d'azote sec, et on introduit dans la bouteille 2,0 g d'un catalyseur formé de bichlorure d'éthyl-aluminium, d'hexaméthyltriamide phosphorique et de trichlorure de titane en propor-

tion molaire 1/0,6/1, puis on ajoute 100 ml de 1-octène sec, et on met la bouteille sous pression de 70 kPa avec de l'éthylène. On chauffe le tout à 70 °C, en secouant la bouteille, et on maintient cette pression d'éthylène pendant 60 mn. On lave le polymère brut avec de l'alcool isobutylique chaud pour éliminer les résidus du catalyseur. On recueille, après séchage, 15,0 g de polymère blanc poisseux.

On répète cet essai en remplaçant le 1-octène par le 1-dodécène et/ou en portant la pression d'éthylène à 140 kPa. Le tableau II ci-après consigne les résultats obtenus.

TABLEAU II

Essai n°	$\alpha$ -oléfine	Pression d'éthylène	Durée de réaction	Polymère formé	Viscosité inhérente
		kPa	mn	g	
1.....	1-octène	70	60	15,0	Gel
2.....	1-octène	140	60	27,1	Gel
3.....	1-dodécène	70	60	12,4	Gel
4.....	1-dodécène	140	60	24,1	Gel

*Exemple 3.* — On place un autoclave de 300 ml, en acier inoxydable, dans une enceinte emplie d'azote sec et on introduit dans cet autoclave 1 g d'un catalyseur formé de bichlorure d'éthyl-aluminium, d'hexaméthyltriamide phosphorique et de

trichlorure de titane, en proportion molaire 1/0,6/1. On ajoute alors un mélange, préalablement préparé, et homogénéisé, contenant du 1-dodécène sec et du propylène liquide. On place l'autoclave sur une balance mécanique, et on le chauffe à

[1.582.841]

— 4 —

70 °C pendant 2 h, tout en le balançant. On recueille le polymère brut qu'on lave à l'alcool isobutylique chaud et qu'on sèche. Ce polymère blanc pois-

seux pèse 15,8 g, et présente une viscosité inhérente de 1,96. Le tableau III ci-après résume ces essais pour différentes proportions des comonomères.

TABLEAU III

Essai n°	Volumes de propylène et de 1-dodécène	Polymère formé	Viscosité inhérente	Point de fusion
	ml	g		
1.....	20/130	15,8	1,96	152
2.....	35/115	23,8	2,51	154
3.....	60/90	35,4	3,10	154

On obtient des résultats satisfaisants analogues en utilisant un catalyseur formé de sesquichlorure d'éthylaluminium, d'hexaméthyltriamide phosphorique et de trichlorure de titane en proportion molaire 2/1/3.

*Exemple 4.* — En opérant de manière analogue à l'exemple 3, on prépare des interpolymères de propylène et de 1-octène. Les résultats sont consignés au tableau IV ci-après. L'analyse infrarouge montre que les deux monomères sont présents dans le polymère, la proportion de propylène variant de 10/100 à 90/100 environ.

TABLEAU IV

Essai n°	Volumes des monomères propylène/1-octène	Polymère formé	Viscosité inhérente
	ml	g	
1.....	15/125	18,5	2,04
2.....	40/110	26,6	2,62
3.....	65/95	34,0	3,20
4.....	130/70	39,2	4,80

*Exemple 5.* — On place dans une enceinte remplie d'azote sec un autoclave à balancement, en acier inoxydable, ayant une capacité de 300 ml. On introduit dans l'autoclave 20 ml de benzène sec, puis 2 g d'un catalyseur formé de bichlorure d'éthyl-aluminium, d'hexaméthyltriamide phosphorique et de trichlorure d'éthyl-aluminium, d'hexaméthyltriamide phosphorique et de trichlorure de titane en proportion molaire 1/0,6/1. On introduit dans l'autoclave un mélange, préalablement homogénéisé, formé de propylène et de 1-hexène, et on met l'autoclave sous une pression d'hydrogène

de 35 kPa. On agite le mélange; on le chauffe à 70 °C, et on le maintient à 70 °C pendant 2 h. On lave le polymère à l'alcool isobutylique chaud, et on le sèche. Les résultats obtenus sont consignés au tableau V, pour diverses proportions des comonomères.

TABLEAU V

Essai n°	Volumes des monomères propylène/1-hexène	Polymère formé	Viscosité inhérente
	ml	g	
1.....	180/20	71,2	0,91
2.....	100/100	52,4	0,70
3.....	50/150	47,9	0,83
4.....	10/190	33,5	0,77

*Exemple 6.* — En opérant de manière analogue à l'exemple 3, on prépare des interpolymères de 1-butène et de 1-hexène, contenant environ 20/100, 50/100 et 80/100 de 1-hexène. Le tableau VI ci-après rassemble les résultats obtenus.

(Voir tableau VI, page suivante)

On recommence ces essais en ajoutant de l'hydrogène sous une pression de 700 kPa pour régler les masses moléculaires des polymères produits. On obtient alors des polymères ayant des viscosités inhérentes de l'ordre de 0,2 à 0,5.

*Exemple 7.* — On place dans une boîte remplie d'azote sec un autoclave de 300 ml, en acier inoxydable, contenant 20 ml de benzène sec, et on ajoute 2 g de catalyseur formé par du bichlorure d'éthyl-aluminium, par de l'hexaméthyltriamide phosphorique et par du trichlorure de titane en propor-

TABLEAU VI

Essai n°	Volumes des monomères 1-butène/1-hexène	Polymère formé	Viscosité inhérente	Point de fusion
	ml	g		
1.....	80/20	30	2,69	120
2.....	50/50	44,5	2,50	—
3.....	20/80	46	2,93	—

tion molaire 1/0,6/1. On introduit dans l'autoclave un mélange, préalablement préparé, contenant du 1-butène et du 1-octène, puis on met l'autoclave sous pression d'hydrogène égale à 35 kPa. On balance mécaniquement l'autoclave et on le chauffe à 70 °C, température qu'on maintient pendant deux heures. On lave le polymère brut à l'alcool isopropylique et on le sèche. Le tableau VII indique les résultats obtenus dans ces essais.

TABLEAU VII

Essai n°	Volumes des monomères 1-butène /1-octène	Polymère formé	Viscosité inhérente
	ml	g	
1.....	95/5	64,0	0,51
2.....	75/25	47,0	0,50
3.....	50/50	32,5	0,62
4.....	25/75	45,2	0,43
5.....	5/95	27,6	0,50

*Exemple 8.* — On opère comme à l'exemple 7 en utilisant un mélange de 1-butène et de 1-dodécène. Le tableau VIII ci-après consigne les résultats obtenus.

TABLEAU VIII

Essai n°	Volumes des monomères 1-butène /1-dodécène	Polymère formé	Viscosité inhérente
	ml	g	
1.....	80/20	61,9	0,89
2.....	50/50	47,2	0,49
3.....	20/80	40,6	0,41

*Exemple 9.* — On prépare des interpolymères de 4-méthyl-1-pentène et de 1-hexène en opérant de manière analogue à l'exemple 3. Les résultats sont consignés au tableau IX ci-après.

TABLEAU IX

Essai n°	Volumes des monomères 4-méthyl-1-pentène/-hexène	Polymère formé	Viscosité inhérente	Densité	Point de fusion
	ml	g			
1.....	30/120	100,5	2,88	0,845	—
2.....	75/75	107,5	Gel	0,841	231
3.....	120/30	89,1	4,32	0,835	234

*Exemple 10.* — On place dans une boîte emplie d'azote un autoclave de 300 ml, en acier inoxydable, contenant 20 ml de benzène sec, 2 g de catalyseur

formé de bichlorure d'éthyl-aluminium, d'hexaméthylamide phosphorique et de trichlorure de titane, en proportion molaire 1/0,6/1. On introduit ensuite

dans l'autoclave 200 ml de mélange, préalablement homogénéisé, de 4-méthyl-1-pentène et de 1-octène, et on met l'autoclave sous pression de 35 kPa, avec de l'hydrogène. On agite le mélange de réaction; on le chauffe à 70 °C, et on maintient cette température pendant deux heures. On lave le polymère brut à l'alcool isobutylique, et on le sèche. Le tableau X consigne les résultats obtenus.

TABLEAU X

Essai n°	Proportion des monomères 4-méthyl-1-pentène / 1-octène	Polymère formé	Viscosité inhérente
		g	
1.....	75/25	49,1	1,04
2.....	65/35	44,2	0,65
3.....	55/45	39,6	0,82
4.....	35/65	26,0	0,73

*Exemple 11.* — Il est préférable que les adhésifs suivant l'invention aient une petite viscosité quand on veut les appliquer à l'état fondu par la chaleur. On obtient facilement ces produits par dégradation thermique de polymères de grande masse moléculaire à 350 °C sous atmosphère d'azote ou dans un appareil permettant l'évacuation des gaz produits

par cette opération, cette dégradation étant poursuivie jusqu'à obtention de la viscosité convenable, à l'état fondu. D'une manière générale, la durée de chauffage nécessaire à l'obtention d'un copolymère ayant une viscosité comprise entre 0,5 Po et 50 Po à 190 °C est comprise entre 15 mn et 2 h environ à 350 °C. Les propriétés de quelques copolymères préparés aux exemples précédents, puis dégradés de cette manière, sont consignées au tableau XI ci-après.

TABLEAU XI

Interpolymère	Viscosité inhérente	Viscosité à l'état fondu à 190 °C en Po
80/20 éthylène/1-hexène.....	0,87	29,00
50/50 éthylène/1-hexène.....	0,49	9,85
20/80 éthylène/1-hexène.....	0,46	7,50
80/20 propylène/1-dodécène.....	0,53	16,00
50/50 propylène/1-dodécène.....	0,85	35,00
20/80 propylène/1-dodécène.....	0,31	2,06
80/20 1-butène/1-hexène.....	0,41	12,00
50/50 1-butène/1-hexène.....	0,62	32,00
20/80 1-butène/1-hexène.....	0,57	19,00

TABLEAU XII

*Adhérence de divers interpolymères suivant l'invention sur des supports variés*

Interpolymère	Exemple correspondant	Viscosité inhérente	Pellicules de 19 µ en polyéthylène	Pellicules de 19 µ en polypropylène	Pellicules de 19 µ en polyamide	Pellicules de 25 µ en acétate de cellulose	Pellicules de 50 µ en acéto-propionate de cellulose	Pellicules de 9 µ en poly(téréphthalate d'éthylène-glycol)	Pellicules de 19 µ en aluminium	Feuilles de papier de 63 µ	Pellicules de 9 µ en chlorure de polyvinylidène
1-butène/1-hexène 20/80.....	6	0,57	B	B	B	B	C	B	A	A	A
1-butène/1-hexène 50/50.....	6	0,62	A	A	A	B	C	B	A	D	A
1-butène/1-hexène 80/20.....	6	0,41	C	A	C-D	D	D	D	B	A	C
Éthylène/1-hexène 20/80.....	1	Gel	B	B	A	B	C	B	B	A	A
Éthylène/1-hexène 50/50.....	1	Gel	A	A	B	C	D	B	A	B	C
1-butène/1-dodécène 20/80.....	7	2,4	A	A	A	B	B	B	A	A	B
1-butène/1-dodécène 50/50.....	7	2,6	A	A	A	B	A	B	B	A	A
1-butène/1-dodécène 80/20.....	7	2,9	A	A	A	B	B	B	A	A	A
Propylène/1-dodécène 20/80.....	3	1,96	C-D	C-D	B-D	C-D	D-F	D	A	C-F	C-F
Terpolymère de 4-méthyl-1-pentène, de 1-hexène et d'éthylène.....	11	2,93	A	A	B	B	B	B	A	B	B
Poly-1-hexène (témoin).....		3,07	C	C	C	F	F	D	C	D	C
Polypropylène amorphe (témoin).....		0,4	F	F	D	F	F	F	D	F	D

Notation : A : adhérence excellente. — B : bonne adhérence. — C : adhérence acceptable. — D : adhérence médiocre. — E : adhérence très mauvaise.  
Les essais sont faits immédiatement après collage, puis après une semaine d'attente. Une indication unique indique deux résultats identiques : sinon, le résultat après attente est porté à droite du résultat immédiatement après collage.

*Exemple 12.* — On prépare un interpolymère dans une bouteille de Parr, suivant le mode opératoire décrit, d'une manière générale, à l'exemple 1: On utilise 2 g de catalyseur, 10 ml de benzène, 35 ml de 4-méthyl-1-pentène et une pression d'éthylène de 280 kPa. On maintient la pression d'éthylène pendant toute la réaction, qui dure 1 h. 30. On forme ainsi 32,1 g d'interpolymère, ayant une viscosité inhérente de 2,93.

Cet interpolymère est un excellent adhésif pour des feuilles. Quand on essaie de décoller les feuilles ainsi collées, on désire l'ensemble.

*Exemple 13.* — On fait des essais de collage de la manière suivante. On place une petite quantité d'interpolymère entre deux pièces à coller, puis on exerce une pression sur ces pièces: la pression est de 35 MPa, pendant 2 mn, à la température de 32 °C. Dans certains cas, c'est l'objet collé qui se casse, et non la collure, quand on essaie de décoller les pièces. Le tableau XII ci-après indique les résultats obtenus avec diverses feuilles et pellicules.

(Voir tableau XII, page précédente)

#### RÉSUMÉ

L'invention a notamment pour objets:

1° A titre de produits industriels nouveaux: les interpolymères d' $\alpha$ -oléfines remarquables par les caractéristiques suivantes, considérées séparément ou en combinaisons:

a. Ils sont essentiellement formés par copolymérisation d'au moins une  $\alpha$ -oléfine supérieure, ayant au moins six atomes de carbone, et au moins une  $\alpha$ -oléfine inférieure ayant de deux à six atomes de carbone;

b. L' $\alpha$ -oléfine supérieure a de six à douze atomes de carbone;

c. La proportion d' $\alpha$ -oléfines supérieures est comprise entre 5/500 et 95/100 et celle d' $\alpha$ -oléfines inférieures est comprise entre 95/100 et 5/100;

d. La ou les  $\alpha$ -oléfines supérieures sont le 1-hexène le 1-heptène, le 1-octène, le 1-nonène, le 1-décène, le 1-undécène et/ou le 1-dodécène;

e. La ou les  $\alpha$ -oléfines inférieures sont l'éthylène,

le propylène, le 1-butène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-pentène et/ou le 4-méthyl-1-pentène;

f. Suivant un mode particulier de réalisation, l'interpolymère est formée de 20/100 à 80/100 de 1-hexène, de 1-octène ou de 1-dodécène et de 80/100 à 20/100 d'éthylène, de propylène, de 1-butène ou de 4-méthyl-1-pentène;

g. L'interpolymère a subi une dégradation thermique et il présente une viscosité à l'état fondu comprise entre 50 mPo et 50 Po à 190 °C.

2° Un procédé de préparation d'un interpolymère de petite viscosité, formé d'au moins une  $\alpha$ -oléfine supérieure, ayant au moins six atomes de carbone et d'au moins une  $\alpha$ -oléfine supérieure, ayant de deux à six atomes de carbone, caractérisé en ce qu'on soumet à une température suffisamment élevée pour abaisser sa viscosité à l'état fondu un interpolymère de grande masse moléculaire d' $\alpha$ -oléfines de ces deux types;

3° A titre de produit industriel nouveau, une composition adhésive essentiellement formée de l'interpolymère défini sous 1°, dissous dans un solvant.

4° Un procédé de collage par pression et chauffage remarquable notamment par les caractéristiques suivantes, considérées séparément ou en combinaisons:

a. On utilise comme adhésif l'interpolymère défini sous 1° ou une composition essentiellement formée de cet adhésif;

b. On applique cet adhésif sur au moins une des surfaces à unir sous forme de solution dans un solvant organique;

c. Suivant un autre mode de mise en œuvre, on applique cet adhésif sur au moins une des surfaces à unir, à l'état fondu.

5° A titre de produits industriels nouveaux, les objets composites assemblés en utilisant comme adhésif l'interpolymère défini sous 1°.

Société dite: EASTMAN KODAK COMPANY

Par procuration:

Jean LECAS

L1 ANSWER 1 OF 2 CA COPYRIGHT 2004 ACS on STN

Full Text

ACCESSION NUMBER: 73:36123 CA  
TITLE: Polyolefin adhesives  
INVENTOR(S): King, Sherrill Hege; McConnell, Richard S.  
PATENT ASSIGNEE(S): Eastman Kodak Co.  
SOURCE: Fr., 7 pp.  
CODEN: FRXXAK  
DOCUMENT TYPE: Patent  
LANGUAGE: French  
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
-----	----	-----	-----	-----
FR 1582841		19691010		
PRIORITY APPLN. INFO.:		US		19670329

AB Olefin copolymers, prepd. by the copolymn. of higher  $\alpha$ -olefins, e.g.

1-hexene (I), 1-octene, or 1-dodecene with low  $\alpha$ -olefins, e.g. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, propylene, 1-butene (II), or 4-methyl-1-pentene, are used as adhesives for synthetic polymers, cellulose derivs., metals, glass, and ceramics. As an example, an adhesive with excellent properties was prepd. by copolyng.

80-20% II with 20-80% I in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> at 70° in the presence of EtAlCl<sub>2</sub>, phosphoric hexamethyltriamide, and TiCl<sub>3</sub>.



L1 ANSWER 2 OF 2 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

Full Text

ACCESSION NUMBER: 1970-22244R [14] WPIX  
TITLE: Interpolymers of higher and lower alpha olefins  
as adhesives for plastics films metal foils, glass anol.  
DERWENT CLASS: A17 G03  
PATENT ASSIGNEE(S): (EAST) EASTMAN KODAK CO  
COUNTRY COUNT: 2  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG
FR 1582841	A		(197014)*		<--
CA 856337	A		(197048)		

PRIORITY APPLN. INFO: US 1967-626693 19670329

AN 1970-22244R [14] WPIX

AB FR 1582841 A UPAB: 19930831

Higher olefin (I) has  $\geq 6$ C atoms, pref. 6 to 12; lower one (II) has 2-6C. They are tacky substances used in organic solvent or as melts for adhering polythene, polypropylene, polyester polyamide films and many others. Waxes (paraffin, polyethylene waxes) and resins (polyterpenes) can be added.

Proportion of (I) is between 5-95%. Typical composition is 20-80% 1-octene and 80-20% 4-methyl 1-pentene. Copolymerisation can take place at 25 degrees C to 125 degrees C.

Catalyst is formed from suitable proportions of (a)  $R_nAlnX_n$  ( $n =$  up to 3; R = aliphatic or aromatic radical; X = halogen). (b) Halide of transition metal (Ti, V). (c) Trialkylamines; dimethyl formamide; phosphoric hexamethyl triamide etc.